

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-147960

(43)Date of publication of application : 02.06.1999

(51)Int.Cl.

C08J 5/04

B32B 5/28

C08J 5/24

C08L 81/06

(21)Application number : 09-301696

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 04.11.1997

(72)Inventor : MURASE KEI  
UENISHI MICHIHARU  
HOSAKO YOSHIHIKO  
HAYASHI SHOJI  
OGAWA SHIGEKI

(30)Priority

Priority number : 09243987 Priority date : 09.09.1997 Priority country : JP

## (54) ORGANIC COMPOSITE MATERIAL AND PREPREG PREPARED THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composite material which has a low permittivity, a high adhesion between a reinforcement and a matrix resin, a low moisture absorption, and a good moisture resistance by forming a reinforcing phase from a polysulfone resin and a matrix phase from a thermosetting resin.

SOLUTION: A polyethersulfone, a polyarylsulfone, a polysulfone or the like are listed as the polysulfone resin, a mixture of a polyethersulfone and a polyarylsulfone being pref. An epoxy resin, a phenol resin, a polyimide resin or the like can be used as the thermosetting resin. This composite material can be prepd. by molding a mixture of a particulate or powdery polysulfone resin and a thermosetting resin or by coating or impregnating (by immersion or the like) a nonwoven or woven fabric, paper, or a porous sheet made of a polysulfone resin with a liq. contg. the thermosetting resin. The composite material is esp. useful as prepregs for printed circuit boards.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-147960

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 J 5/04  
B 3 2 B 5/28  
C 0 8 J 5/24  
C 0 8 L 81/06

識別記号

C E Z

F I

C 0 8 J 5/04  
B 3 2 B 5/28  
C 0 8 J 5/24  
C 0 8 L 81/06

Z

C E Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-301696

(22) 出願日 平成9年(1997)11月4日

(31) 優先権主張番号 特願平9-243987

(32) 優先日 平9(1997)9月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社  
東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 村瀬 圭

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 上西 理玄

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 宝迫 芳彦

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機複合材料及びそれを用いたプリプレグ

(57) 【要約】

【課題】 高密度配線が可能であり、低膨張で耐湿特性に優れ、電気絶縁性に優れた複合材、とくに高密度プリント配線基板形成用プリプレグとしての適性を有する有機複合材料を得ること。

【解決手段】 不織布状、織布状、紙状、或いは多孔質シート状ポリスルホン系樹脂補強材相と、熱硬化性樹脂マトリックス相とより構成される有機複合材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリスルホン系樹脂からなる補強相と、熱硬化性樹脂マトリックス相とからなる有機複合材料。

【請求項 2】 ポリスルホン系樹脂よりなる補強相が、ポリスルホン系樹脂の繊維状物、パルプ状物で構成された織布、不織布、紙状物にて構成されていることを特徴とする請求項 1 記載の有機複合材料。

【請求項 3】 ポリスルホン系樹脂からなる補強相が、多孔質ポリスルホン系樹脂シート状物にて構成されている請求項 1 記載の有機複合材。

【請求項 4】 ポリスルホン系樹脂として、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、及び、ポリアリルスルホンより選ばれたものを用いた請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項記載の有機複合材。

【請求項 5】 ポリスルホン系樹脂が、ポリエーテルスルホンとポリアリルスルホンとの混合物であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項記載の有機複合材。

【請求項 6】 多孔質ポリスルホン系樹脂シートとして、湿式シート成形法にて作られたものであることを特徴とする請求項 3 ないし請求項 5 のいずれか 1 項記載の有機複合材。

【請求項 7】 熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂の少なくとも 1 種よりなるものを用いた請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項記載の有機複合材。

【請求項 8】 ポリスルホン系樹脂製繊維、又は、パルプ状物にて構成した不織布、織布又は紙状物よりなる補強相に熱硬化性樹脂マトリックスを含浸した有機複合材よりなるプリント配線基板用プリプレグ。

【請求項 9】 ポリスルホン製多孔質シートを補強相とし、熱硬化性樹脂マトリックスを含浸した有機複合材よりなるプリント配線基板用プリプレグ。

【請求項 10】 多孔質ポリスルホン系樹脂補強相が、ポリスルホン系樹脂を湿式賦形法により作ったものである請求項 9 記載のプリント配線基板用プリプレグ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリスルホン系樹脂を補強相とし、熱硬化性樹脂をマトリックス相とした新規な有機複合材料に関するものであり、とくに耐熱性、耐湿熱特性、電気絶縁特性に優れ、かつ、薄いシート状の有機複合材で多層プリント配線板やフレキシブル配線基板作成用のプリプレグとして適性を備えた有機複合材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の高機能化、小型軽量化の要求はますます厳しくなっており、これらの電子機器内に装着されるプリント配線板の基板となるプリプレグには高絶縁性を備えていること、寸法安定性に優れ

ること、耐熱性に優れていること、低誘電率であること、軽量で低膨張率であること、耐湿特性が良好であること等が要求されている。

【0003】これらの要求を満たしたプリプレグとして、密度が比較的大きく、かつ、誘電率が 7 前後のガラス繊維を補強相とし、エポキシ樹脂をマトリックスとしたプリプレグが開発されたが、このプリプレグはその誘電率が高く、かつ、重いという難点を有していると言われている。そこで、紙を補強材とし、マトリックスとしてエポキシ樹脂やフェノール樹脂を用いたプリプレグの開発も進められたが、耐湿熱特性、電気絶縁性、低膨張率であることなどの性能が十分でなく、小型化、軽量化、高密度配線やチップ実装ができるプリプレグとしての適性は不十分である。

【0004】そこで、全芳香族ポリアミド繊維を補強材とし、エポキシ樹脂をマトリックスとしたプリプレグが開発されたことが特開平 8-12744 号公報、特開平 8-28343 号公報等に示されている。このプリプレグを構成する全芳香族ポリアミドは、密度が比較的小さく、誘電率も 4 程度とガラス繊維に比べて低く、かつ、耐熱性を有していることより、更に高性能化されたプリプレグとして、その活用が検討されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、全芳香族ポリアミド繊維を補強材としたプリプレグは、全芳香族ポリアミドの吸水率が高いことに起因して、耐湿寸法安定性が不足すること、電気絶縁性が経時的に変化すること、銅貼り積層板とした際の層間剥離が起り易いなどの難点があり、高密度プリント配線基板用プリプレグとしては、これらの難点のないプリプレグの開発が望まれている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者等は、誘電率が低く、補強材とマトリックス樹脂との接着性が高く、吸湿性が低く、耐湿特性が良好な有機複合材料、特にプリント配線基板用プリプレグとして有用な有機複合材料を開発すべく検討した結果、本発明を完成した。本発明の要旨とするところは、補強材としてポリスルホン系樹脂材料を用い、熱硬化性樹脂をマトリックスとした有機複合材料及び、当該有機複合材料よりなるプリント基板用プリプレグにある。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明を実施するに際して用いるポリスルホン系樹脂としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリルスルホン等を挙げることができ、これらポリスルホン系樹脂は単独で、或いは、複合した混合物として用いることができる。これらポリスルホン系樹脂の具体例としては次式

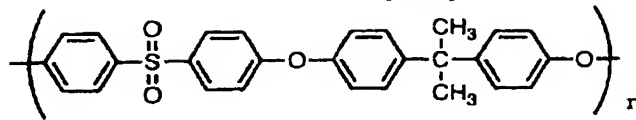
## 【1】～

【3】で示されるものを挙げることができる。

【0008】

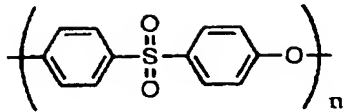
3

\* \* 【化1】



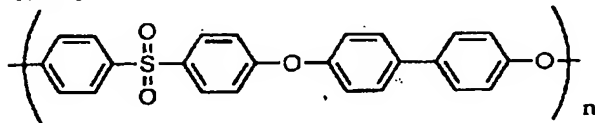
【0009】

【化2】



【0010】

【化3】



【0011】これらポリスルホン系樹脂には、そのポリマー構造の一部に官能基を導入したものも用いることができる。また本発明で用いるシート状ポリスルホン系樹脂補強材のマトリックス樹脂との接着性の向上で図るにはシート状物の孔径分布をコントロールすることが最も望ましく、この孔径分布コントロールを所望のものとするにはポリスルホン系樹脂として、ポリエーテルスルホンとポリアリルスルホンとを99/1~1/99、より好ましくは95/5~5/95、更に好ましくは80/20~20/80なる割合で混合したものを用いるのがよい。

【0012】本発明を実施するに際してポリスルホン系樹脂を補強材の形態としては粉末状物、短繊維状物、長繊維状物、パルプ状物、シート状物、フィルム状物、多孔質シート状物或いはフィルム状物等を挙げることができ、本発明の有機複合材の用途に応じて適宜選択するのがよい。

【0013】繊維状のポリスルホンを作るには溶融紡糸法や湿式紡糸法によって作るのがよい。またパルプ状ポリスルホンとするにはポリスルホンの有機溶剤溶液を高速流状態の凝固液中に噴射する方法によって作ることができる。繊維状のポリスルホンは不織布状、或いは織布状の補強材とするのが好ましく、パルプ状ポリスルホンは紙状物とするのがよい。

【0014】補強材形状が多孔質シート状物である場合、その目的により、多孔質構造は種々変えることができるが、特にこの多孔質構造はシート状物の一面から他面に向かって貫通孔を有するもの、或いは、内層部に非多孔質層を有する表層部が多孔構造となっているものであることが好ましい。多孔質シート状物の製法としてはシリカ粒子等の非熱分解性微粒子とポリスルホンとの混合物を溶融賦形し、必要により延伸してシート状物となし、このシート状物を酸又はアルカリ処理によって添加

微粒子を溶出させて多孔質シートとする方法、或いは、ポリスルホンをジメチルホルムアミド等の有機溶剤に溶解した溶液を湿式凝固法にてシート成型することにより、多孔質シートとする方法などを用いることができる。耐湿熱特性の良好な多孔質シートを作るにはポリエーテルスルホンとポリアリルスルホンとの混合物を湿式賦形法により多孔質シート化する方法を用いるのがよい。

【0015】本発明を実施するに際して用いる熱硬化性樹脂は、特に制限されるものではなく、通常、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂などを用いることができる。エポキシ樹脂としてはビスフェノールA型或いはF型のエポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂の他、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、エステル型、アミン型エポキシ樹脂などを用いることができ、難燃性を有する臭素化エポキシ樹脂も用い得る。エポキシ樹脂には、硬化剤として、ポリアミン、酸無水物、ポリフェノールやポリメルカプタンなどを用いるのがよい。硬化促進剤としてはイミダゾール類やイミダゾリン類を例示することができる。

【0016】本発明を実施するに際して用いるフェノール樹脂、ポリイミド樹脂としては通常複合材料用マトリックス樹脂として用いられるものならば制限なく用いることができ、ポリイミドとしては、例えばピロメリット酸無水物(PMDA)型ポリイミドやビスフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)型ポリイミドを、フェノール樹脂としては、ノボラック型フェノール樹脂、クレゾール型フェノール樹脂を例示することができる。

【0017】本発明の複合材を作るには粒粉体状のポリスルホンと熱硬化樹脂との混合物を成形する方法、ポリスルホン製不織布、織布、紙、或いは多孔質シート状物に、熱硬化性樹脂の液状物を塗工法、或いは浸漬法などにより含浸することによって作ることができる。

【0018】本発明の有機複合材は種々の成形材料として用いることができ、特に電気的特性に優れ、低吸水性材料となること、寸法安定性に優れることにより、プリント配線基板作成用プリプレグとしての適性を備えている。

【0019】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明する。

【実施例1】ポリアリルスルホン(テイジンアモコ製RADEL R5000)、ポリエーテルスルホン(テイジンアモコ製RADEL A100)及びN,N-ジメチルアセトアミド(以下DM Acと略記)がそれぞれ9wt%、9wt%、82wt%からなるポリ

マー溶液を調整し、これをガラス平板上に175  $\mu\text{m}$  の厚さにキャストした後、直ちに凝固液に浸漬し凝固シートを得た。凝固液の組成はDMAc/水=70wt%/30wt%、温度は50℃とした。凝固シートは引き続き温水にて洗浄脱溶剤を施した後、熱風乾燥し厚さおよそ150  $\mu\text{m}$  の多孔質シートを得た。次に、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量：280）、ノボラック型フェノール樹脂（OH当量：118）、カルボニルジイミダゾール、及び酢酸エチルがそれぞれ21wt%、9wt%、0.05wt%、及び69.95wt%からなる樹脂溶液を調整した。

【0020】先に得た多孔質シートに、この樹脂溶液を含浸し140℃で3分間乾燥してポリスルホン/エポキシ複合材料を得た。得られた複合材の含浸樹脂量は50wt%、厚みは約150  $\mu\text{m}$  であった。この複合材料の温度20℃、相対湿度65%における平衡水分率は0.5%であった。

【0021】〔実施例2〕実施例1における多孔質シートの代わりに、ポリエーテルスルホン繊維不織布（坪量：40g、厚さ：約100  $\mu\text{m}$ ）を用い、エポキシ樹脂溶液の溶媒に酢酸ブチルを用いた以外は実施例1と同様にし\*

\* てポリエーテルスルホン不織布/エポキシ樹脂複合材料を得た。得られた複合材の含浸樹脂量は55wt%、厚みは約110  $\mu\text{m}$  であった。この複合材料の温度20℃、相対湿度65%における平衡水分率は0.8%であった。

【0022】〔比較例〕実施例1における多孔質シートの代わりに、全芳香族ポリアミド繊維不織布（パラフェニレンテレフタルアミド、坪量：70g/m<sup>2</sup>、厚さ：約150  $\mu\text{m}$ ）を用いた以外は実施例1と同様にしてポリアミド/エポキシ樹脂複合材料を得た。得られた複合材の含浸樹脂量は50wt%、厚みは約200  $\mu\text{m}$  であった。この複合材料の温度20℃、相対湿度65%における平衡水分率は1.8%であった。

#### 【0023】

【発明の効果】本発明の有機複合材よりの成形物は、高耐熱性があり低誘電率で軽量なだけでなく、吸水率が低く経時的な電気特性の変化の小さいプリント配線基板用としての適性を備えており本発明の有機複合材は、そのプリプレグとしての使用が可能となる。

フロントページの続き

(72) 発明者 林 省治  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ  
オン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 小川 繁樹  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ  
オン株式会社中央技術研究所内